

木材防腐剤としての有機水銀，錫化合物に関する研究（第8報）

有機錫化合物の抗菌性と光線照射による抗菌効力の変化について

布 施 五 郎^{*}・西 本 孝 一^{*}

Gorō FUSE and Kōichi NISHIMOTO : Studies on the Organo Mercuric and Tin Compounds as the Wood Preservatives. VIII. On the Fungicidal Activity and the Effect of Ultraviolet Irradiation on Fungicidal Action of the Organo Tin Compounds.

緒 言

有機錫化合物はその広範囲の毒性と殺菌性によつて最近著しく興味のもたれている化合物である。錫の殺菌性は独特のもので無機の錫化合物でははつきりした生物学上の影響をもたず，有機化合物でもある種の有機錫化合物が殺菌力極めて大きく，とくに tributyl tin 誘導体は有機水銀化合物に比肩する最強力殺菌剤として知られている。

有機錫化合物では2価の錫化合物は不安定な化合物で殺菌剤として問題にならない。したがつて対象となるのは4価の錫化合物で考えられる形式は R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 , $RSnX_3$, SnX_4 であるが，殺菌性の認められるものは R_4Sn , R_3SnX , R_2SnX_2 に限られ他のものにはほとんど殺菌性が認められない。錫の有機化学においてあらわれるもつとも著しい特徴は，イオン結合性物質 $R_3Sn^+X^-$ および $R_2Sn^{++}X^{--}$ とスズ（Ⅱ）の有機誘導体 R_2Sn の登場である¹⁾。この点錫はゲルマニウムよりいつそう鉛にちかく，炭素との結合もケイ素やゲルマニウムの場合にくらべて弱く，より極性をおびる。このことは有機錫の殺菌性につながる重要な因子と考えられる。すなわち，有機錫化合物では生物学上の活性が一般に高いと云うのではなく，例外的に著しい活性を示すものがあると云うことで，このことは有機誘導体の知られている鉛，水銀，アンチモンなどの重金属と著しい対照をなしている。

R_2SnX_2 型， R_3SnX 型， R_4Sn 型においてもその殺菌性の強さは，構造，分子量，溶解度などによつて異なる。 R_3SnX_2 , R_4Sn 型は R_3SnX 型に比較してその殺菌性は著しく劣り，殺菌剤としての興味の対照は R_3SnX 型に限られる。 R_3SnX 型においてもRの種類によつて殺菌性は著しく異なる。alkyl 基の場合 $C_2H_5 \sim C_8H_{17}$ まで高く， C_6H_{13} でやや低く， C_8H_{17} でかなり低くなつていく。 CH_3 もやや低い²⁾。aryl 基の場合，トリル，ペンチル，トリスー2-フェニル，ナフチル，ピリヂニル，クロロフェニルなどいずれもトリフェニルより高い殺菌性を示さないことが報告されている³⁾。alkyl 基の場合のこの現象は有機水銀化合物にも見られるもので⁴⁾ Rと害菌のリポイドとの親和性の差異によるものと解釈される。すなわちRの種類によつて害菌への浸透を助け R_3Sn イオンと菌体ないし孢子の原形質成分との反応を助長する重要な役割を演ずるものと考えられる。その他 R_3 のうち一つを他の aryl 基に置きかえてもその殺菌力に大きな変化が見られず，他の官能基を導入することによつて殺菌性が減少し，とくに親水置換基の場合に著しいことも知られている⁵⁾。このこともやはりリポイドとの親和性と関

^{*} 木材生物研究部門 Div. of Wood Biology, Wood Res. Inst., Kyoto Univ.

係があるようである。以上有機錫化合物の殺菌性は R_3Sn 型につきののであるが、 R_3Sn を一定にしこれに他の種々な X を附加した場合、その殺菌力、抗菌力にどのような変化があらわれるか、また光に対する安定性、すなわち光線照射後における抗菌力の変化にどのような差が認められるか、あるいはこれらの附加物によつて有機錫化合物の殺虫効果を同時に大ならしめる化合物がないだろうかと云うことは興味ある問題である。

筆者等は約50種の新しい形の有機錫化合物について一連の実験をおこなつたが、今回はこれら化合物の殺菌力、抗菌力および光線照射後における抗菌力の変化について報告する。殺虫効果については試験続行中であり次の機会に報告する予定である。

有 機 錫 化 合 物 の 抗 菌 性

有機錫化合物の殺菌性について従来多くの報告が見られるが²⁻⁴⁾、筆者等は R_3SnX の型で、最も強力な殺菌性を示し木材防腐剤として適当と考えられる tributyl tin 化合物について種々の形の X を系統的に選択し、それらの化合物を合成し、その殺菌性と化学構造との関係について検討をおこなつた。

殺菌試験は第1報⁷⁾と全く同様であるが、寒天培養基は馬鈴薯エキスに変えて Difco のマルトエキス（市販品）を用いた。蒸溜水 3 l にグルコース 150 g、ペプトン 15 g、Difco のマルトエキス 112.5 g を加え調製した寒天培養基に所定濃度の薬液をよく混和し、これをペトリ皿（直径約 9cm）に分注固化させる。この混和時の温度は 50~45°C で、このため有機錫化合物は変質、蒸散、培養基成分との反応などの物理的・化学的変化は特別の場合をのぞいてはほとんどおこらないものとする。薬液の溶媒には水溶性の薬剤をのぞいてはキシレンを使用し、その際の乳化剤は非イオン系のノイゲン EA 160 を使用した。かくして得た低濃度の薬剤を含む寒天培地に一昼夜放置後オオウズラタケ (*Coriolellus palustris*) を接種し、約 28°C の恒温器中で7日間培養し菌糸の発育状態を測定した。

これらの殺菌試験の結果は Table 1~4 に示される。表中 (—) は菌の発育が全く認められないもので、この場合の薬剤濃度をその薬剤の killing point とし、(±) は寒天培地上には菌糸の伸びが見られないが、接種した菌叢の周囲に菌糸の伸びが見られるもので、その場合の薬剤濃度を total inhibition point とした。数値は接種菌叢より寒天培地上に伸びた菌糸の平均長を mm であらわした値である。

有機錫化合物は有機水銀剤と同様に菌の抑制効力がはなはだ高いことは既に報告したが⁷⁾ X 残基の相異による殺菌効力の影響は予期に反しはなはだ小さいものであつた。このことは有機錫の殺菌性の主体は R_3Sn に存在することを意味するものである。しかしこの試験結果にも見られるごとく、 X の分子量すなわち含有錫量の関係、 X の化学構造あるいは X そのものの殺菌性などによつて多少の影響を受け、その殺菌抗力にある程度の差があらわれている。これらの化合物の中で従来の tributyl tin oxide などより強い抗菌性を示した化合物は 2, 3 にとどまり他のものはそれと同等か、あるいはそれ以下の効力であつた。抗菌性の高い化合物は tributyl tin β -hydroxy-ethyl mercaptide, tributyl tin O,O-dimethyl diphosphoryl-acetate, S-tributyl stannyl-O,S-ethylene trithio phosphate, bis(tributyl tin) sulfide などの含硫黄、含磷有機錫化合物に見出されたことはその殺虫効果とともに興味ある結果である。抗菌性の低い化合物は eicosaoxyethylene salicylate ether, polyethylene glycol ether,

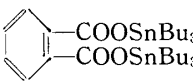
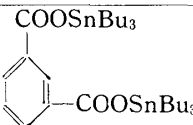
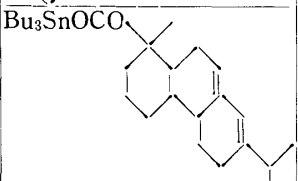
Table 1 Killing concentration of various tributyl tin compounds against *Corirolellus Palustris*.

Tributyl tin compounds		Concentration %	Culture times	
Name	Formula		48hr.	96hr.
Tributyl tin chloride	Bu_3SnCl	0.0005	±	±
		0.001	—	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin oxide	$\text{Bu}_3\text{SnOSnBu}_3$	0.0005	±	±
		0.001	±	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin hydroxide	Bu_3SnOH	0.0005	±	±
		0.001	—	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin acetate	$\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}_3$	0.0005	±	±
		0.001	—	—
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin caprylate	$\text{Bu}_3\text{SnOCOC}_7\text{H}_{15}$	0.0005	±	±
		0.001	—	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin laurate	$\text{Bu}_3\text{SnOCOC}_{11}\text{H}_{23}$	0.0005	±	1
		0.001	—	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin palmitate	$\text{Bu}_3\text{SnOCOC}_{15}\text{H}_{31}$	0.0005	±	1
		0.001	±	±
		0.002	—	±
		0.004	—	—
Tributyl tin stearate	$\text{Bu}_3\text{SnOCOC}_{17}\text{H}_{35}$	0.0005	±	1
		0.001	±	±
		0.002	—	±
		0.004	—	—
Tributyl tin fumarate	$\text{Bu}_3\text{SnOCOCH} \parallel \text{COCH}$ $\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}$	0.0005	±	±
		0.001	—	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin tartarate	$\text{HO}-\text{CH}-\text{OCOSnBu}_3$ $\text{HO}-\text{CH}-\text{OCOSnBu}_3$	0.0005	±	±
		0.001	—	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—
Tributyl tin citrate	$\text{CH}_2\text{OCOSnBu}_3$ $\text{HO}-\text{C}-\text{OCOSnBu}_3$ $\text{CH}_2\text{OCOSnBu}_3$	0.0005	±	±
		0.001	—	±
		0.002	—	—
		0.004	—	—

Table 2 Killing concentration of various tributyl tin compounds against *Corirolellus Palustris*.

Tributyl tin compounds		Concentration %	Culture times	
Name	Formula		48hr.	96hr.
Tributyl tin ethoxyethyl ether	$\text{Bu}_3\text{SnOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — —	± ± — —
Tributyl tin butoxyethyl ether	$\text{Bu}_3\text{SnOCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — —	± ± ± —
Tributyl tin diethylaminoethyl ether	$\text{Bu}_3\text{SnOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{cases}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	1 ± ± —	2 1 ± —
Tributyl tin dicyclohexylaminoethyl ether	$\text{Bu}_3\text{SnOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_{11} \end{cases}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± ± —	2 1 ± —
Tributyl tin dimethylaminopropyl ether	$\text{Bu}_3\text{SnOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	1 ± — —	3 ± ± —
Tributyl tin toluate	$\text{Bu}_3\text{SnOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — —	± ± ± —
Tributyl tin <i>p</i> -hydroxybenzoate	$\text{Bu}_3\text{SnOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — —	± ± ± —
Tributyl tin salicylate	$\text{Bu}_3\text{SnOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	2 1 ± —	6 3 ± ±
Pentaoxyethylene tributyl tin salicylate ether	$\text{Bu}_3\text{SnOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	2 1 ± ±	6 2 1 ±
Eicosaoxyethylene tributyl tin salicylate ether	$\text{Bu}_3\text{SnOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	4 2 1 ±	11 7 4 2
Tributyltin terephthalate	$\text{Bu}_3\text{SnOCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{SnBu}_3$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —

Table 3 Killing concentration of various tri-butyl tin compounds against *Corirolellus Palustris*.

Tributyl tin compounds		Concentration %	Culture times	
Name	Formula		48hr.	66hr.
Tributyl tin phthalate		0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —
Tributyl tin isophthalate		0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —
Tributyl tin abietate		0.0005 0.001 0.002 0.004	3 1 ± ±	10 5 3 1
Tributyl tin <i>p</i> -nitrophenyl ether	$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± — — —
Tributyl tin sulfamate	$\text{Bu}_3\text{SnOSO}_2\text{NH}_2$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	1 ± — —
Tributyl tin <i>p</i> -toluene sulfonamido	$\text{Bu}_3\text{SnSO}_2\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	1 ± — —
Tributyl tin <i>p</i> -toluenesulfonate	$\text{Bu}_3\text{SnSO}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —
Tributyl tin 10-camphor sulfonate	$\text{Bu}_3\text{SnSO}_3\text{CH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —
Bis (tributyl tin) sulfide	$(\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{S}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± — — —
Tributyl tin β -hydroxyethyl mercaptide	$\text{Bu}_3\text{Sn}-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	0.0002 0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — — —	± ± — — —

Tbale 4 Killing concentration of various tributyl tin compounds against *Corirolellus Palustris*.

Tributyl tin compounds		Cencen- tration %	Culture times	
Name	Formula		48hr.	96hr.
Tributyl tin O,O-dimethyl diphosphoryl acetate	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CO} \diagup \text{P} \text{---} \text{SCH}_2\text{COOSn} \\ \text{H}_3\text{CO} \diagdown \quad \parallel \\ \quad \quad \text{S} \quad \quad \text{Bu}_3 \end{array}$	0.0002 0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — — —	± ± — — —
S-tributyl stannyl-O, S-ethylene trithio phosphate	$\text{Bu}_3\text{Sn} \text{---} \text{S} \text{---} \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{S} \text{---} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \diagdown \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{array}$	0.0002 0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — — —	1 ± — — —
Bis (tributyl stannyl) didodecyl heptathiopyrophosphate	$\begin{array}{c} \text{Bu}_3\text{SnS} \diagup \text{P} \text{---} \text{S} \text{---} \text{P} \diagdown \text{S} \text{---} \text{SnBu}_3 \\ \text{H}_{25}\text{C}_{12} \text{---} \text{S} \quad \parallel \quad \parallel \quad \text{S} \text{---} \text{C}_{12}\text{H}_{25} \\ \quad \quad \text{S} \quad \quad \text{S} \end{array}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	2 ± ± —	4 1 ± —
Tributyl stannyl didodecyltetraathio-phosphate	$\text{Bu}_3\text{Sn} \text{---} \text{S} \text{---} \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{SC}_{12}\text{H}_{25} \\ \parallel \\ \diagdown \text{SC}_{12}\text{H}_{25} \end{array}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — —	1 ± — —
S-tributyl stannyl O,O-bis (2-ethyl hexyl) phosphorodithioate	$\text{Bu}_3\text{Sn} \text{---} \text{S} \text{---} \text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{---} \text{O} \text{---} 2\text{ethylhexyl} \\ \parallel \\ \diagdown \text{S} \end{array}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± ± — —	± ± — —
S-tributylstannyl-O,O-bis (polyoxyethylene) phosphorodithioate	$\text{Bu}_3\text{Sn} \text{---} \text{S} \text{---} \text{P} \begin{array}{l} \diagup (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}_{13\sim 14}) \text{---} \text{OH} \\ \parallel \\ \diagdown (\text{CH}_2\text{OH}_2\text{O}_{13\sim 14}) \text{---} \text{OH} \end{array}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	4 2 1 ±	6 3 1 ±
Polyethylene glycol tributyl tin ether	$\text{Bu}_3\text{Sn} \text{---} \text{PEG}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	2 1 ± ±	8 5 3 1
Tributyl tin furoate	$\text{Bu}_3\text{SnOCO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \end{array}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —
Tributyl tin 5-bromofuroate	$\text{Bu}_3\text{SnOCO} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{Br}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —
Tributyl tin benzothiazolylmercaptide	$\text{Bu}_3\text{Sn} \text{---} \text{S} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \\ \text{N} \\ \text{S} \end{array}$	0.0005 0.001 0.002 0.004	± — — —	± ± — —

Note — : killing point
 ± : total inhibition point
 numerals : growth length of mycelium (mm)
 Bu₃ : tributyl

abietate, O, O-bis-polyoxyethylene-phosphorodithioate などの含有錫量の低い高分子化合物であり，当然の結果である。以上 tri-butyl 系の有機錫化合物はいづれも抗菌力が大きく X 残基による大きな差は認められない。むしろその化合物の含有錫量に大きく影響されるが，X 残基の影響力は R_3Sn の殺菌力に比すれば遙かに弱いものである。

有機錫化合物の耐光性

物質はその分子構造によつて特定の波長領域の光を吸収し，吸収したエネルギーによつて種々の光化学反応を起す。光化学反応過程は分子や原子が光を吸収する一次過程と光吸収によつて直接生じたものが引続き種々の変化をする二次過程よりなる。一次過程では光を吸収するとその波長に応じて分子が解離し，原子や遊離基を生成する。二次過程ではこの生成原子や遊離基が反応する。このように物質分子は光線の照射によつて解離，重合など種々の変化を受ける。とくに短波長の吸収帯を持ち，その結合が弱い場合には光に不安定で種々の変化を受けることになる。

有機錫化合物を木材防腐剤として使用する際，この光に対する安定性が重要な課題の1つと考えられる。しかしこの場合光線の照射によつて起る光化学反応過程よりもその生成物質の殺菌力，抗菌力が問題となる。したがつて筆者等は木材防腐剤の立場より万能老化試験機を用いてその光線の照射によつて起る有機錫化合物の抗菌力の変化について実験をおこなつた。

有機水銀剤がしばしば直接的殺菌剤で保護殺菌剤として効果がないといわれているが，それは従来の多くの水銀化合物は液剤として撒布するときわめて短時間に殺菌作用を失なうからである。その原因は光線とくに紫外線により水銀化合物を不活性化することに基づくものと考えられる。しかし有機水銀化合物そのものは必ずしも不安定なものでなく化合物の種類によつて安定度に著しい差が存在することは既に報告した⁶⁾。

有機錫化合物の光線照射による影響は阻害度曲線によつてかなり明瞭に示し得る。阻害度曲線は阻害度とその薬剤の寒天培養基中の濃度との関係をプロットして求められる曲線で既に第1，6報で説明した。この場合の阻害度は次式によつて求められた。

$$H = (1 - Cg/C) \times 100 \%$$

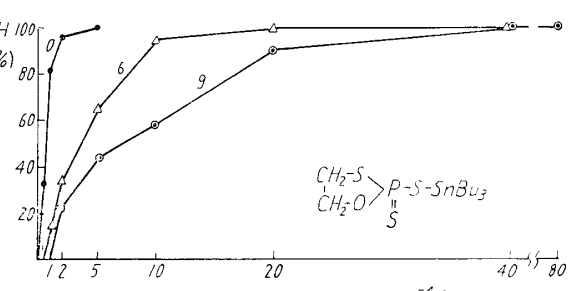
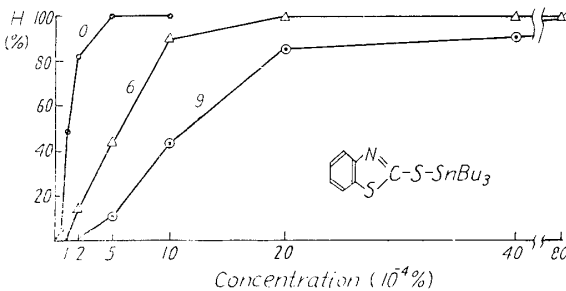
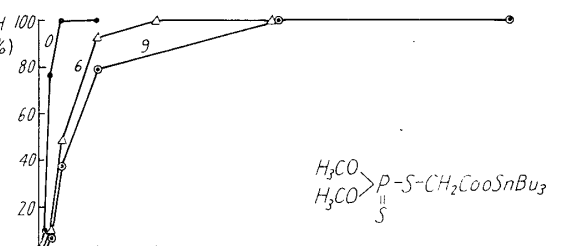
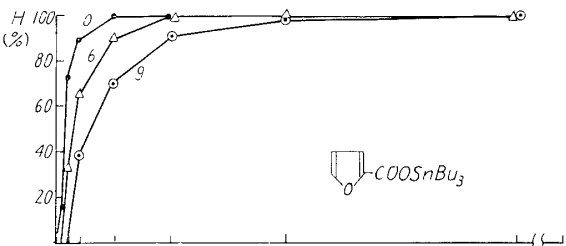
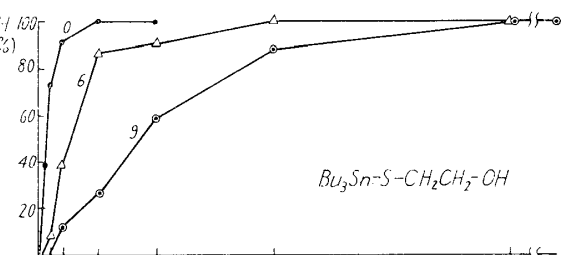
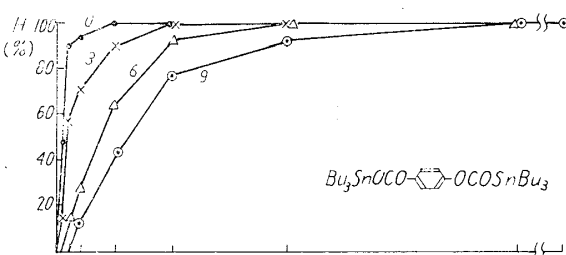
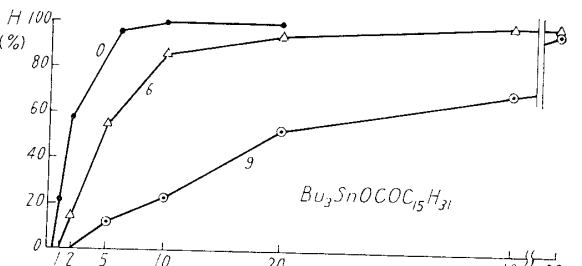
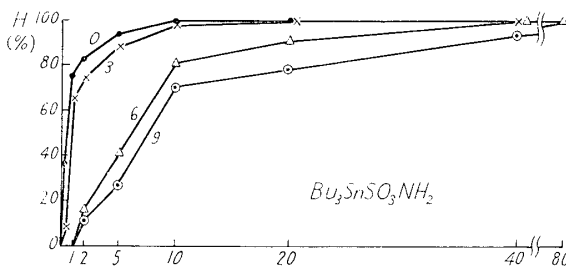
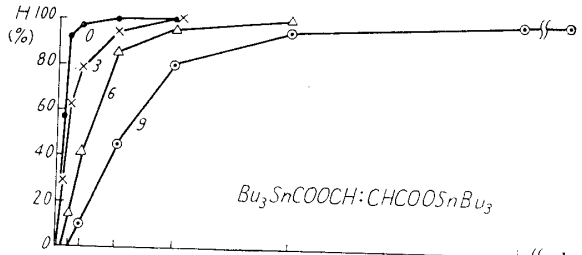
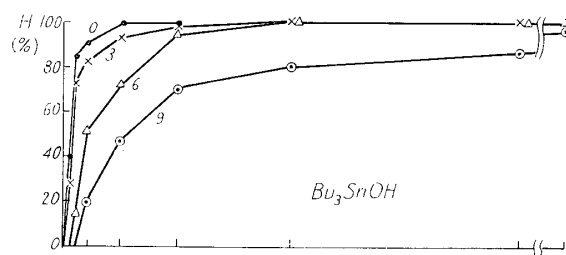
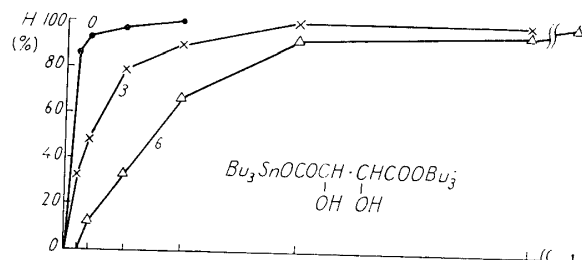
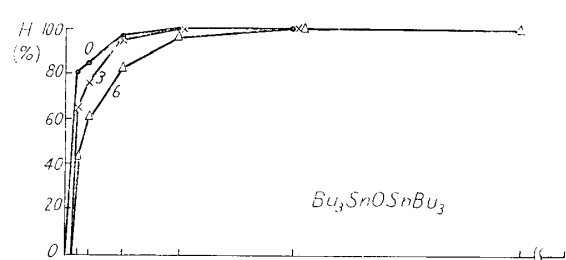
H ：阻害度

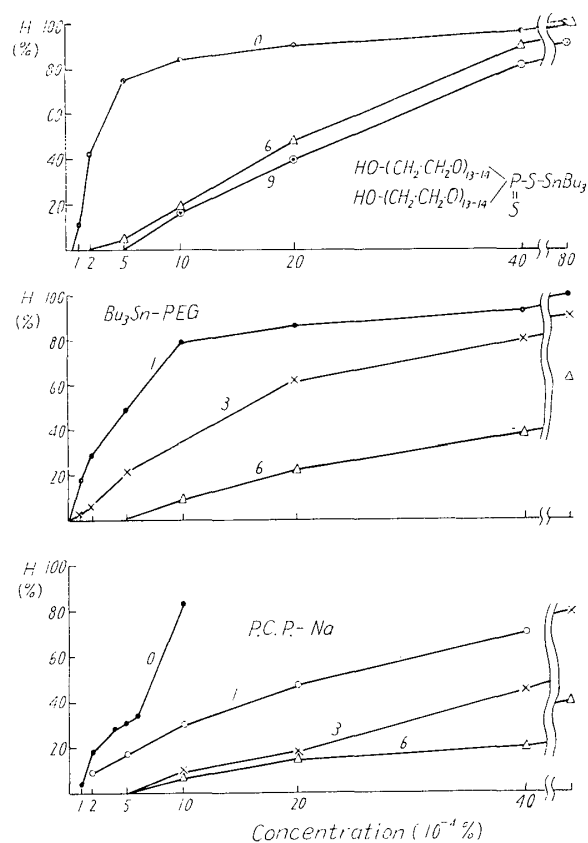
C ：培養96時間後における無処理寒天上の菌叢の伸び（mm）

Cg ：培養96時間後における薬剤を添加した寒天上の菌叢の伸び（mm）

寒天培養は先に述べた殺菌試験方法と全く同様である。

光線の照射は東洋理化製 WE-2 型万能老化試験機を使用した。各種薬剤のうち水溶性および可溶性の薬剤は 0.1% 水溶液の状態，他の薬剤は少量のキシレンに溶かし界面活性剤で 0.1% の安定な乳化液の状態として紫外線（300～350 μ ）をとおす Optical Pyrex 級の厚み 1.5mm の特殊硝子製試験管（内径 1cm，長さ 15cm）に 10ml とり，老化試験機に取り付け 9 カ月分（駆動時間 156時間），6 カ月分（駆動時間 104時間），3 カ月分（駆動時間 52時間），1 カ月分（駆動時間 17時間20分）の照射をおこなつた。この際の表面温度は 40～45°C，2 時間間隔で試験管を振盪した。照射後も薬剤の濃度を 0.1% として一定濃度に希釈し上記の寒天希釈法によつて菌糸の発育状態を測定し，発育阻止濃度および阻害度を求め，照射前後における阻害度曲線の関係を比較検討した。





Note— The fungicidal activity of organo tin compounds affected by ultraviolet irradiation against *Corirolellus Palustris*.

Relation between H and concentration of tributyl tin compounds or P. C. P.-Na.

$H : (1 - Cg/C) \times 100 \%$

Cg : Growth length of mycelium on agar culture contained chemicals. (mm)

C : Growth length of mycelium on agar culture only. (mm)

(incubation hours : 96 hrs.)

- non irradiation
- after 17.3 hours irradiation by weather meter (1 month)
- ×— after 52.0 hours irradiation by weather meter (3 months)
- △— after 104.0 hours irradiation by weather meter (6 months)
- ⊙— after 156.0 hours irradiation by weather meter (9 months)

図はこれらの実験結果より 代表的薬剤を選んでその光線照射前後における阻害度曲線を図示し、その関係を示したものである。これらの図によれば一般的に tributyl 系有機錫化合物の耐光性はかなり高く、有機水銀剤の耐光性大なる薬剤に匹敵する。光線照射後の抗菌性の変化のとくに少ない薬剤は tributyl tin terephthalate, toluate, *p*-toluenesulfonate, furoate の芳香族系の他に fumarate, O,O-dimethyl diphosphorylacetate などがあげられ従来の chloride, acetate, oxide と比較してその抗菌性は光線照射後もはなはだ高くその耐光性は同等あるいはそれ以上のものであつた。hydroxide, sulfamate は chloride, oxide などに比較してやや耐光性が小さく 6 カ月後さらに 9 カ月後ではそれらに比べると

やや抗菌性が落ちている。sulfamate は水溶性の薬剤であり、水溶液の状態では照射したため単位分子当りに受けるエネルギー量が乳化状態よりも大きく、そのため光線の影響を強く受けることが考えられる。照射後抗菌力をかなり減じ耐光性の低い薬剤は polyethylene glycol ether, O, O-bis (polyoxyethylene) phosphorodithioate, tartarate, *p*-nitrophenyl ether, 5-chlorosalicylate などであつた。可溶化性で長い側鎖を持つた化合物は光に対して不安定であり、ブロム、クロル、水酸基、ニトロ基を持つた芳香系化合物もその抗菌性を減じていた。しかしこれ等の化合物でも P.C.P.-Na やエチル系有機水銀剤と比較すればかなり高い値である。したがって有機錫化合物の耐光性の高い薬剤は有機水銀剤の耐光性の最上位に位し、3 カ月分の光線照射によつてはその効力はほとんど変化せず、6 カ月分あるいは9 カ月分の照射によつてやや落ちる程度である。このことは耐光性の高い有機化合物が予備防腐剤としてはなほだ適当であり、本防腐剤としても充分その使用に耐え得ることを示すものである。

図中において阻害度 100% を示す濃度はすなわちその薬剤の total inhibition point (T. I. P.) となるわけでこの点の右に移行する度合が問題となる。例えば furoate では原液で 0.0005% に T. I. P. が存在するが、6 カ月分照射後では 0.001% に、9 カ月分照射後で 0.004% に移行している。O, O-dimethyl diphosphorylacetate では原液で 0.0002% で T. I. P. となるが、6 カ月分照射後で 0.001% に、9 カ月分照射後でも 0.002% でとまっている。fumarate, terephthalate などは6 カ月分照射後で 0.002%, 9 カ月分照射後で 0.004% に移行している。これが sulfamate, hydroxide になると原液 0.0005% の T. I. P. に対し6 カ月分照射後で 0.002~0.004% となり、9 カ月分照射後で 0.008% と移行し T. I. P. がかなり落ちている。このように T. I. P. の移行が耐光性を知る重要な尺度の一つと考えられる。なおこの図で阻害度 100% より大きい濃度はその薬剤の killing point として示されるわけである。

要 約

新しい型の tributyl 系有機錫化合物約 50 種について寒天希釈法により木材腐朽菌（オオウズラタケ *Coriolellus palustris*）に対する抗菌性と光線照射後における抗菌効力の変化について実験をおこない、次の如き結論を得た。光線の照射は予備防腐などの実際の条件を考慮し、万能老化試験機を用いて 0.1% の乳化液あるいは水溶液の状態で 1~9 カ月分照射した。

1) tributyl 系有機錫化合物において X 残基の殺菌効力におよぼす影響ははなはだ小さく、その殺菌効力の主因は Bu_3Sn に存在する。しかし X の分子量すなわち含有錫量、あるいは X そのものの殺菌性などによつて多少の影響を受けてその殺菌効力にもある程度の差があらわれる。

2) tributyl tin oxide など従来より知られている化合物以上に強い抗菌性を示した化合物は 2, 3 にとどまり他のものはそれと同等か、あるいはそれ以下の効力であつた。抗菌性の高い化合物は β -hydroxyethyl mercaptide, O, O-dimethyl diphosphorylacetate, O, S-ethyene trithiophosphate, sulfide などの含硫黄、含磷有機錫化合物でその殺虫効果の有無とともに今後さらに検討すべき興味ある結果である。

3) これら化合物の光線照射後における抗菌力の変化は阻害度曲線によつて明瞭に示し得

る。一般的に tributyl 系の化合物は耐光性が大きくとくに耐光性の大きい化合物，例えば terephthalate, toluate, furoate, fumarate, O, O-dimethyl diphosphoryl acetate など是有機水銀剤の耐光性の最上位に位し，3 カ月分の光線照射によつてはその抗菌効力はほとんど変化せず，6 カ月分あるいは9 カ月分の照射によつてやや落ちる程度である。このことは耐光性より考えて予備防腐剤として適当であり，本防腐剤としても充分その使用に耐え得るものである。

光線照射によつて抗菌力のかなり減じる化合物もある。可溶化性で長い側鎖を持った化合物は光に対して不安定であり，ブロム、クロル、水酸基，ニトロ基を持った芳香族系化合物もその抗菌性を減じている。

4) これら化合物の防腐効力試験の結果は⁹⁾ 有機水銀剤の場合と同様にその化合物の耐光性と密接な関係が存在しその影響を強く受けることを知つた。

Summary

In this report, the fungicidal and growth-inhibitory activity against *Corirolellus Palustris* of some 50 new tricetyl tin compounds are studied with malt agar culture test and the light resistance of their compounds is tested by a universal weather meter. Some 50 tributyl tin compounds (Bu_3SnX) have various chemical constitution and the relation between the fungicidal activity and the formula of these compounds is defined.

In carrying out light resistance test, a 0.1% emulsion or aqueous solution of each of the above compounds was exposed to arc irradiation for 17.3~156.0 hours by weather meter. The period is corresponding to 1~9 months' natural exposure.

The inhibitory activity against the growth of *Corirolellus Palustris* on an agar culture medium of each of the solutions before and after the arc irradiation is plotted against the concentration. Their relations are shown in figures.

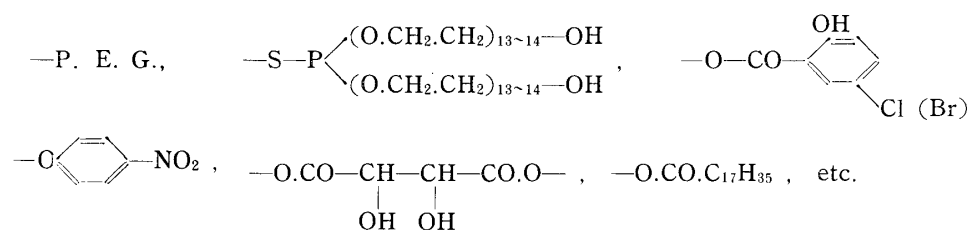
The experimental results are summarized as follows.

1) The fungicidal and growth-inhibitory effects are due chiefly to Bu_3Sn residue and a little to X in tributyl tin compounds.

2) The new tributyl tin compounds, organic sulfur and phosphorus compounds of β -hydroxyethyl mercaptide, sulfide, O, O-dimethyl diphosphoryl acetate, O, S-ethylene trithiophosphate etc., show more effective fungicidal action than conventional tributyl tin oxide against *Corirolellus Palustris*. The toxicity of their compounds is 0.0002 to 0.0005% in the total inhibition point.

3) It is found that the common tributyl tin compounds remain substantially stable for the light exposure. Especially in tributyl tin compounds of terephthalate, *p*-toluen sulfonate, furoate, fumarate, O, O-dimethyl diphosphoryl acetate, chloride and acetate etc., the fungicidal activity is not reduced even

when irradiated with light for a prolonged period of time. For example, no noticeable change in the fungicidal activity of their compounds is observed even when irradiated for a period of time equivalent to 6~9 months' atmospheric exposure and these new compounds are far more stable than any of the conventional preservatives including creosote, P.C.P. and organic mercury compounds. On the other hand, their fungicidal activity are remarkably reduced by light irradiation on the compounds in which the X are as follows.



文 献

- 1) 熊田 誠, 梶崎千代利, 園欣弥, 椎名教: 大有機化学 (有機金属化合物) **18**: 251 (1962)
- 2) Van Der Kerk, G. J. M. and J. G. A. Luijten: J. Appl. Chem. **4**: 314~319 (1954).
- 3) Luijten, J. G. A. and G. J. M. Van Der Kerk: J. Appl. Chem. **11**: 35 (1961).
- 4) 布施五郎: 木材研究No. 26: 20~33 (1961)
- 5) Noltes J. G., J. G. A. Luijten and G. J. M. Van Der Kerk: J. Appl. Chem. **11**: 38(1961).
- 6) Stoner, H. B., J. M. Barnes and Janet I. Duff: Brit. J. Pharmacol **10**: 16~25 (1955).
 Britton, S. C.: Tin and its Uses No. 36: 10~12 (1956).
 Barnes, J. M. and H. B. Stoner: Brit. J. industr. Med. **15**: 15~22 (1958).
 Fahlstrom, G. B.: A. W. P. A. **54**: 1~5 (1958).
- 7) 布施五郎: 木材誌 **7**: 151 (1961)
- 8) 布施五郎, 西本孝一: 木材研究 No. 30: 15~24 (1963)
- 9) 布施五郎, 西本孝一: 未発表